

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-268493

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

B44C 1/165

B05D 5/06

B32B 27/30

G03G 7/00

(21)Application number : 10-071574

(71)Applicant : SHINZEN:KK

(22)Date of filing : 20.03.1998

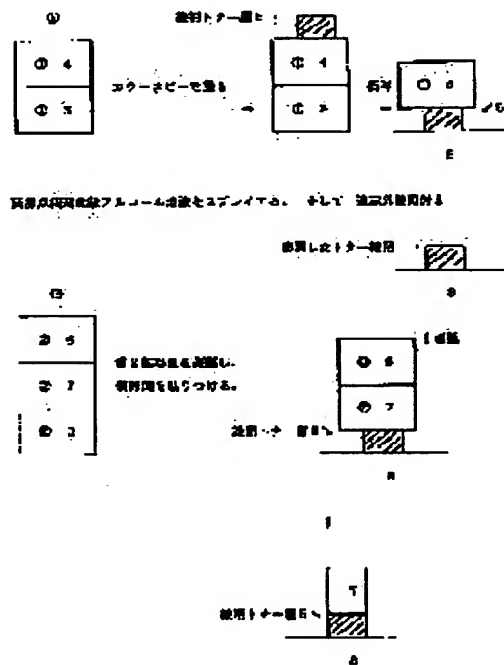
(72)Inventor : HASHIMOTO KENICHI  
SHIMADA YUUGO  
TADA JUNJI  
NAKATANI KEIICHI  
IGUCHI SHINJIRO

## (54) COATING OF TRANSFER PICTURE PATTERN TONER LAYER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To perform a transfer process which is excellent in light fastness by a method wherein a picture pattern toner layer is formed on a transfer material, and a release paper of the transfer material is peeled, and the peeled face is pressed to the picture pattern toner layer, and only the picture pattern toner layer part is coated with an acrylic resin.

**SOLUTION:** A color copy is photographed on a first transfer paper which has a transfer layer 4 on a release paper 3. A picture pattern toner layer 5 is peeled from the release paper 3 together with the transfer layer 4, and affixed to a base material surface 8, and is heated by a far infrared ray. The picture pattern toner layer 5 is molten and welded to the base material surface 8, and the transfer layer 4 is peeled after a cooling. A lower alcohol solution is sprayed, and heated by a far infrared ray. On the base material surface 8 which is a transfer objective, only the picture pattern toner layer remains, and the base material surface swells by a contained high boiling point solvent, and becomes a film face having an adherence. In the meantime, the release paper 3 of a second transfer paper is peeled, and the peeled face of an acrylic resin layer 7 is pressed to the picture pattern toner layer 5, and a urethane resin layer 6 is peeled while remaining the acrylic resin layer 7. In this case, to the acrylic resin layer, only the picture pattern toner layer is coated and bonded.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-268493

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 4 4 C 1/165

B 4 4 C 1/165

J

B 0 5 D 5/06

B 0 5 D 5/06

G

B 3 2 B 27/30

B 3 2 B 27/30

A

G 0 3 G 7/00

G 0 3 G 7/00

A

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平10-71574

(22) 出願日

平成10年(1998)3月20日

(71) 出願人

593090101

株式会社新禪

京都市中京区壬生松原町1-26

(72) 発明者

橋本 謙一

京都市中京区壬生松原町1-26 株式会社

新禪内

(72) 発明者

嶋田 有吾

京都市中京区壬生松原町1-26 株式会社

新禪内

(72) 発明者

多田 純二

京都市中京区壬生松原町1-26 株式会社

新禪内

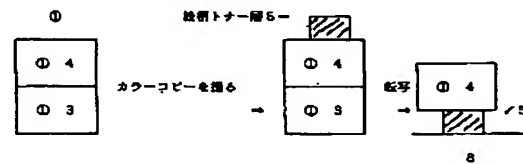
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 転写絵柄トナー層の被覆法

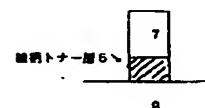
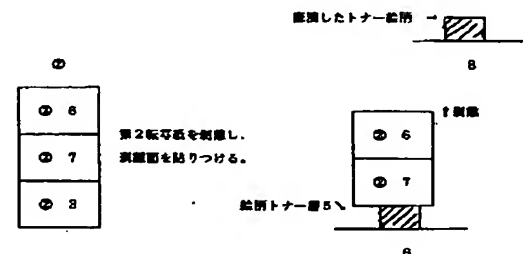
(57) 【要約】

【目的】 耐光性に優れた絵柄トナー層の転写プロセスを提供する。

【構成】 親水性高分子あるいは高軟化点高分子の転写層を有する第1転写紙に絵柄トナー層を形成し、絵柄トナー層を塗装面に転写し、紫外線吸収剤・HALS含有アクリル樹脂の下層とウレタン樹脂の上層を有する第2転写紙の下層で被覆する。



高沸点溶剤系アルコール溶液をスプレーする。そして 逆外層被覆も



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電子複写手段を含む画像形成装置により形成される絵柄を転写対象面に転写する方法において、離型性を有するシート上に転写層として、親水性高分子層を有する転写材 (A) に絵柄トナー層を形成し、離型性シートより転写層と絵柄トナー層を合わせて剥離し、転写対象面に転写し、転写層を剥離し、転写した絵柄トナー層に、少なくとも 5 重量%の沸点 150℃以上の高沸点溶剤、あるいは芳香族溶剤を含有する低級アルコール溶液を上記転写した絵柄トナー層に接触させて、加温し、絵柄トナー層を膨潤させる。低級アルコールを 120℃以下の加熱で除去した後、別に下層としてアクリル樹脂層を、上層としてカルボキシル基含有ウレタン樹脂層あるいは上記の親水性高分子層を有する転写材 (C) を用意し、転写材 (C) の離型紙を剥離し、その剥離面を膨潤した絵柄トナー層に圧着させ、該ウレタン樹脂層を剥離し、絵柄トナー層を該アクリル樹脂層で被覆することを特徴とする転写方法。

【請求項 2】 電子複写手段を含む画像形成装置により形成される絵柄を転写対象面に転写する方法において、離型性を有するシート上に転写層として、軟化点 70℃以上の遊離の官能基を有しない、かつ低級アルコール類で軟化・溶解しない高分子を含有する転写材 (B) に絵柄トナー層を形成し、離型性シートより転写層と絵柄トナー層を合わせて剥離し、転写対象面に転写し、転写層を剥離し、転写した絵柄トナー層に、少なくとも 3 重量%の沸点 150℃以上の高沸点溶剤、あるいは芳香族溶剤を含有する低級アルコール溶液を上記転写した絵柄トナー層に接触させて、加温し、絵柄トナー層を膨潤させる。低級アルコールを 120℃以下の加熱で除去した後、別に下層としてアクリル樹脂層を、上層としてカルボキシル基含有ウレタン樹脂層あるいは上記の親水性高分子層を有する転写材 (C) を用意し、転写材 (C) の離型紙を剥離し、その剥離面を膨潤した絵柄トナー層に圧着させ、該ウレタン樹脂層を剥離し、絵柄トナー層を該アクリル樹脂層で被覆することを特徴とする転写方法。

【請求項 3】 離型性シートより転写層と絵柄トナー層を合わせて剥離する時の接着力が 0.5~10g/cm である請求項 1 及び 2 記載の転写材。

【請求項 4】 請求項 1 の方法で、転写材 (A) の転写層として、親水性高分子と共に澱粉、デキストリンを含有することを特徴とする転写材。

【請求項 5】 請求項 2 において、転写層としてポリオレフィン酢ビ共重合高分子を使用することを特徴とする転写材。

【請求項 6】 請求項 2 において、転写層としてポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類を使用することを特徴とする転写材。

【請求項 7】 請求項 1 及び 2 において転写対象面が架

橋塗装面であり、アクリルウレタン、ウレタン、メラミン、アクリル樹脂で架橋塗装されている。

【請求項 8】 請求項 1 及び 2 において転写対象面が合成樹脂面であるか、ガラス繊維強化プラスチック (FRP) である。

【請求項 9】 請求項 1 及び 2 において高沸点溶剤がベンジルアルコールあるいは非プロトン系溶剤である。

【請求項 10】 請求項 1 及び 2 においてカルボキシル基を有するウレタン樹脂がウレタン樹脂エマルジョンで (1) 脂肪族、脂環式および/または芳香族ポリイソシアネート、(2) ジメチロールアルカン酸、(3) 活性水素化合物の反応物からなり、かつ NCO/活性水素当量比が 1.1~1.9 であるウレタンプレポリマーを、第 3 級アミン類で中和後、または中和しながら、水伸長、乳化して得られる自己乳化型ウレタンエマルジョンである。

【請求項 11】 請求項 1 及び 2 においてアクリル樹脂が紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤 (HALS) 及び酸化防止剤、あるいは前 2 者を含有する。

【請求項 12】 請求項 1 において、転写材の転写層を剥離する前に 20~30% 含水低級アルコールを吹きつけ、転写層の剥離を促進することを特徴とする絵柄トナー層の転写方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子複写手段などの画像形成装置により形成された絵柄トナー層などを転写対象基材表面に転写し、転写面の全面ではなくて、絵柄トナー層の表面部分のみを紫外線吸収剤、HALS および酸化防止剤含有耐光性樹脂で被覆することを特徴とする転写方法に関する。更に、詳しくは、第 1 発明として、転写層に主として親水性高分子を含有する転写材 (A) に絵柄トナー層を形成し、転写対象面、特に塗装面を低級アルコール類で濡らした後、そこへ絵柄トナー層を貼りつけて押え、転写対象面と絵柄トナー層の間の過剰の低級アルコールや空気 (気泡) を系外に排除する。加熱装置を用いて加温する。必要であれば、20~30% 含水低級アルコール液 (以下、剥離液と呼ぶ) をスプレーする。これにより転写紙の樹脂層は剥離しやすくなる。絵柄トナー層を残して転写材 (A) の樹脂層を剥離する。転写された絵柄トナー層に少なくとも 5% の高沸点溶剤、あるいは芳香族溶剤を含有する低級アルコール溶液をスプレーして、必要なら加熱し、絵柄トナー層を膨潤させ、低級アルコールを除去する。別途準備した下層にアクリル樹脂層、上層にウレタン樹脂層あるいは上記の親水性高分子層を有する転写材 (C) の離型紙を剥離し、その剥離面を膨潤した絵柄トナー層に圧着させ、該ウレタン樹脂層を剥離・除去し、絵柄トナー層部分のみをアクリル樹脂で被覆することを特徴とする転写方法である。第 2 発明としては、第 1 発明の転写層とし

て用いた親水性高分子の代わりに軟化点70℃以上の遊離の官能基を有しない、かつ低級アルコールで軟化・溶解しない高分子を転写層として有する転写材(B)を用い、以下の工程は第1発明に準ずる方法である。

#### 【0002】

【従来の技術】従来、ウレタン樹脂をシリコン離型紙上に塗布した転写材や、第1転写紙と第2転写紙の2枚の転写紙を使用して絵柄トナー層を基材表面に転写する方法(平成8年特許願第131306号)などが公知であり、第1転写紙にカラーコピーにより絵柄トナー層を撮り、金・銀あるいは他の色の顔料を含んだ熱接着層を有する第2転写紙をそれぞれの表面で張り合せ、第2転写紙の離型紙を剥離し、剥離面を基材表面に熱接着する方法が知られている。この方法により、絵柄の背景を金・銀あるいは他の色に統一することが可能になる。また、この逆に絵柄の上面を透明皮膜で被覆できる。つまり第1および第2転写紙の転写層が一体となった全面重層の転写であり、絵柄トナー層の部分のみの重層転写は不可能とされてきた。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】透明な樹脂層を有する第2転写紙を使用し、両転写紙をそれぞれの表面で貼り合わせ、第1転写紙の離型紙を剥離し、剥離面を転写対象面に圧着させた場合、透明な樹脂層が全面を覆うため、透明な樹脂層のある部分とない部分が識別され、かなり見苦しい。例えば、自動車の側面に30cm角の絵柄を含む転写をし、この上を30cm角の透明樹脂フィルムを貼りつけたとしても、この30cm角の部分とそれ以外の部分の差異が識別され、絵柄の無地の部分は全く被覆されないで、着色された絵柄トナー層の部分のみを透明な樹脂層で被覆する技術が要望されていた。元来、電子複写手段などのカラーコピーは対象が紙に限定され、複写された紙は屋内使用のみを目的とされてきたため、屋外暴露の際には耐光性に劣る絵柄トナー層を日光や紫外線から防御するために、紫外線吸収剤、HALSおよび酸化防止剤を含有する透明な樹脂層で被覆する技術が要望されてきた。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、第1発明として、転写層に親水性樹脂を含有する転写材(A)に絵柄トナー層を形成し、あらかじめ低級アルコール類で濡らした転写面に、転写材(A)から合わせて剥離した親水性樹脂層と絵柄トナー層を圧着し、親水性樹脂層を剥離し、表面温度を約40～120℃に加温する。塗装面に転写された絵柄トナー層に、少なくとも3%の高沸点溶剤、あるいは芳香族溶剤を含有する低級アルコール溶液をスプレーし、加熱して絵柄トナー層を膨潤・軟化させると共に、低級アルコール溶液を除去した後、別途準備した下層にアクリル樹脂層、上層にウレタン樹脂層あるいは上

記の親水性高分子層を有する転写材(C)の離型紙を剥離し、その剥離面を膨潤・軟化した絵柄トナー層に圧着させ、上層の該ウレタン樹脂層を剥離し、絵柄トナー層を下層のアクリル樹脂で被覆することを特徴とする転写方法である。

【0005】この場合、転写材(A)から転写された絵柄トナー層は高沸点溶剤を吸収し、加熱により表面が粘着性を有する樹脂面となり、転写材(C)の紫外線吸収剤・HALS・酸化防止剤含有アクリル樹脂層と容易に粘着し、一体化する。第2発明としては、転写材(A)の親水性樹脂の代わりに軟化点70℃以上のかつ低級アルコールで軟化・溶解しない高軟化点樹脂を転写材

(B)の樹脂層に使用する。転写材(B)より樹脂層と絵柄トナー層の両者を低級アルコール類で濡らした転写面に圧着し、表面温度を約40～120℃に加温し、この温度で絵柄トナー層は軟化し、塗装面との親和性が急速に向上するのに対して、高融点の樹脂層は固状を保っているので、樹脂層と絵柄トナー層は容易に分離・剥離し、絵柄トナー層は塗装面に移行・転写される。この点以外のその後の工程は第1発明とほぼ同様である。本発明の第1発明では親水性樹脂を含有する転写材(A)に絵柄トナー層を形成しているが、この親水性樹脂は可溶性糊膜、水溶性合成樹脂、ポリビニールアルコールとして特開平4-361086に公知である。また特開平8-305064にはケン化度の異なったポリビニールアルコールの組み合わせが明示されている。したがって、転写材(A)の樹脂層はこの目的には公知であるが、転写した絵柄トナー層を高沸点溶剤、あるいは芳香族溶剤で膨潤させ、転写材(C)の下層アクリル樹脂層で被覆することはまったく新規な発明である。

【0006】本発明を要約すれば、カラートナー・バインダー樹脂であるビスフェノールAのエチレンオキシド2モル付加物のテレフタル酸、あるいはテレフタル酸の1部にトリメリット酸を用いたポリエステル樹脂

(以下、ビスAエステルと略記する)の溶解性、相溶性、相の転換などの物理的性質の変化を巧妙に活用した発明である。第1発明においては、ビスAエステルに対して水および低級アルコール溶解性が大きく異なる親水性樹脂を転写材(A)の樹脂層に使用して、転写紙の樹脂層から絵柄トナー層の容易な分離、そして絵柄トナー層の転写対象塗装面とのより強い密着、引き続き転写材(C)のアクリル樹脂での被覆を目的としている。第2発明においては、ビスAエステルの軟化点が60～120℃であり、この温度でカラートナー樹脂が軟化・熔融開始し、転写対象塗装面との親和性が急速に向上しようとする時、転写材(B)の樹脂層の軟化点70℃以上の高融点樹脂層は固状を保ち、一方軟化・熔融開始し液化しかけたトナー樹脂を塗装面に押し出すように機能し、トナー樹脂層は塗装面に粘着開始、引き続き転写材(C)のアクリル樹脂での被覆を目的とする。親水性

(無機性)・親油性(有機性)の概念から転写材(A)と転写材(B)を比べると転写材(A)はトナー樹脂のビスAエステルに比して親水性で、無機性が大きい。一方転写材(B)はビスAエステルに比較して親油性で、より有機性に富むと言える。

【0007】本発明(第1発明および第2発明)において用いられる離型性シートとしては適度の離型性を有する薄膜状物質はすべて使用することができる。基材としては紙、合成紙、プラスチック皮膜であり、ポリオレフィン類ではその皮膜自身がそのまま第2発明の転写材(B)の樹脂層として機能する。離型層としてはフッソ樹脂、ワックス、シリコン樹脂が挙げられるが、経済性の点からシリコン樹脂であり、通常のセパレート紙、シリコン離型紙が使用できる。通常、片面または両面に目留め用のタルク、デンプンの表面コートをした紙で、坪料30g/m<sup>2</sup>以上200g/m<sup>2</sup>以下の紙が用いられる。下記のように、樹脂エマルジョンで離型紙面を処理する関係から、加工した転写紙の①室温放置した場合の皺の発生やカールの防止と②電子複写装置内を通過する時のトラブルの防止を目的に、紙の裏面を樹脂処理したものを使用することが好ましい。樹脂の種類としてはアクリルウレタン樹脂などが挙げられる。

【0008】本発明の第1発明の転写材(A)の転写層として使用される親水性高分子としては：各種澱粉、デキストリン、ポリビニールアルコール、カルボキシメチルセルローズなどのセルローズ誘導体、アルギン酸誘導体などが挙げられる。これらの水溶性高分子はいずれも使用することができるが、ポリビニールアルコール類と澱粉あるいはポリビニールアルコールとデキストリンの組み合わせが好ましい。上記のごとく、低級アルコール類を併用するが、澱粉やデキストリンは他の水溶性高分子のごとく強い造膜性がなく、むしろポリビニールアルコールの皮膜に微細な通気孔ができるのを助けるものと推定される。それで気化した低級アルコール類がその細孔を容易に通過することができると考えられる。気化物が通過できなければ、皮膜は発泡したり、皮膜面に乗っている絵柄トナーの像が気泡で崩れたり、破壊したりする。澱粉はすべての種類のものが使用可能で、たとえば、コーンスターチ澱粉、馬鈴薯澱粉、米や麦の澱粉であり、水の存在下に加熱し、 $\alpha$ 化して用いられる。各種の変性澱粉例えば酸化澱粉、カチオン化澱粉、尿素燐酸澱粉も含まれる。デキストリンは焙焼デキストリンで白色デキストリン、黄色デキストリン、ブリティ シュガムいずれでも使用できる。サイクロデキストリンも含まれる。

【0009】例をあげて説明すると、第1に各種ケン化度のポリビニールアルコール、即ちポリビニールアルコール(PVA)とポリ酢酸ビニール(PVAc)の各種割合の共重合体が使用できる。第2に酢酸ビニールと他のビニールモノマー共重合体をケン化して得られる変性

ポバールである。

【0010】更に、上記の第1のグループでは、ポリビニールアルコール類と共に併用できる高分子としては、

(1) 高分子主鎖にビニールアルコール単位 $[-CH_2C(OH)H-]$ を有する親水性高分子(1)(ポリビニールアルコール類の部分アセタール化物)：ポリビニールブチラール：PVA/PVAc/ポリビニールブチラール共重合体、ポリビニールホルマール：PVA/PVAc/ポリビニールホルマール共重合体、PVAの部分グリオキザール、イオウ含有ジアルデヒド変性物など

【0011】(2) 高分子主鎖にビニールアルコール単位 $[-CH_2C(OH)H-]$ を有する親水性高分子

(2)(ポリビニールアルコール類の部分エステル化物)：PVAと酢酸以外の低級モノカルボン酸類(ギ酸、乳酸、プロピオン酸など)の部分エステル化物；PVAと低級ポリカルボン酸類(シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、トリエチレングリコールなどのポリグリコール類とアクリル酸メチルのマイクル付加物など)の部分エステル化物。これらエステル架橋構造はPVA同一分子内および異分子間いずれでも良い。

【0012】(3) カルボキシル基を有するアクリル樹脂およびメタクリル樹脂：(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルの共重合体で、カルボキシル基がアルカリ金属塩、アルカリ土金属塩、アンモニアおよび/またはアミン塩であっても良い。

【0013】(4) ポリオレフィン-不飽和カルボン酸共重合体、即ちポリオレフィン-不飽和カルボン酸無水物共重合体の加水開環物：例えばスチレンと無水マレイン酸共重合体の加水開環物など挙げられる。

【0014】本発明のポリビニールアルコール類と共に併用できる(1)のアセタール化物であるポリビニールブチラールやポリビニールホルマールはそれぞれのアルデヒドの種類を変えること、反応投入量を増減することによって、反応生成物の親水性、性質を変えることができる。また、いずれにせよ、分子中にビニールアルコール単位を有するため、主材のポリビニールアルコールとの相溶性に優れている。

【0015】本発明のポリビニールアルコール類と共に併用できる(3)の遊離のカルボキシル基を有するアクリル樹脂およびメタクリル樹脂としては、アクリル樹脂粒子が水性媒体中に均一に分散したエマルジョンが好ましい。これは分散安定剤の水溶液中でアクリル系単量体をエマルジョン重合することによって得られる。分散安定剤としては、例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルなどの非イオン界面活性剤、この非イオン界面活性剤の硫酸エステル塩などのアニオン活性剤および酸価20~150、数平均分子量5000~30000の水溶性アクリル樹脂などが用いられる。ここで使用されるアクリル系単量体としては、例えば遊離のカルボキシル基またはカルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ

土金属塩またはアミン塩のアクリル酸またはメタクリル酸；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートなどのアクリル酸もしくはメタアクリル酸と炭素数1~20の1価アルコールとのエステル化物；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンビス（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、トリス（メタ）アクリル酸トリメチロールプロパンなどのアクリル酸もしくはメタアクリル酸と炭素数2~16の2価以上のアルコールとを反応してなる1分子中に2個以上の重合性二重結合を有する化合物；ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシ基含有（メタ）アクリル酸アルキル（C<sub>2</sub>~C<sub>16</sub>）などから選ばれた1種または2種以上を使用することができる。

【0016】これらのアクリル系単量体に、他の共重合性単量体を併用することができ、この単量体としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸またはこれらの半エステル化物などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸；N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート、スチレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。本発明のアクリル樹脂エマルジョンはアルカリ金属塩、アルカリ土金属塩、アンモニア、アミン塩として用いられる。

【0017】第2のグループについて、酢酸ビニルと他のビニルモノマー共重合体をケン化して得られる変性ポリアルの合成に用いられる変性用モノマーとしてはエチレン、プロピレンなどのオレフィン類、低分子カルボン酸ビニルのビニルエステル類、低級アルキルビニルエーテルのビニルエーテル類、（メタ）アクリレート類、アクリルアミド類およびアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸（エステル）または（酸無水物）、アリルアルコール、アリルアセテートなどが挙げられる。例えば、ケン化によりカルボキシ基を生じる以外にラクトン環を形成する場合もある。

【0018】本発明の第2発明の転写材（B）の転写層として使用される軟化点70℃以上の高融点樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、およびこれらオレフィン・モノマーと酢酸ビニルなどビニル化合物との共重合物【たとえばエチレン・酢酸共重合物（EVA）エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂（EVAL）など】、ポリ酢酸ビニルおよびその誘導体、パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ポリブテン、石油樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアクリル樹脂など、また可塑剤を加えた合成樹脂を包含し、軟化点にはこだわらず、その樹脂の組成にはこだわらない。しかし絵柄トナ

ー樹脂のビスAエステルが画像を描き、その樹脂上に乗っているだけの親和性を有していなければならない。

【0019】ここで使用される樹脂と離型性シート、特に紙との接着性は実施例9でも述べるが、カルボキシ基、アミノ基、エステル結合などの官能基・結合は接着性向上の方向に働き、置換基のない炭化水素部分は接着性低下の方向に寄与する。離型性シートと（転写層と絵柄トナー層）の接着力を0.5~10g/cmに限定している理由は、絵柄トナー層のビスAエステルがポリオレフィンやポリオレフィン酢酸共重合物に比して固くて、もろいので、離型性シートより（転写層と絵柄トナー層）を剥して、転写対象面に移す時、この接着力が10g/cm以上と大き過ぎると剥離に力がかかり過ぎて、転写層の物性にもよるが、転写層樹脂より絵柄トナー層の脱落を引き起こすことになる。接着力が小さ過ぎると電子複写装置内で転写層の剥離を引き起こし問題である。

【0020】第2発明の転写材（B）の高融点樹脂の紙への塗工方法は例えばTダイコーターやカーテンコーターなど（Tダイコーターを含む塗工機についてはG.

A. Smook著Hand-book for Pulp & Paper Technologists, 第2版1992年、347ページ参照）を使用して塗工することもある。離型性シートより転写層（高融点樹脂）と絵柄トナー層を合わせて剥離する時の接着力を0.5~10g/cmにするために、離型性シートとして使用する紙に第1発明の転写材（A）の親水性高分子を下塗りしておく必要がある場合もある。第2発明の高融点樹脂のラテックスやエマルジョンの場合には、このまま紙へ塗工することができる。この高融点樹脂の樹脂皮膜は、絵柄トナー層と合わせて剥離する時絵柄トナー層と同じ程度の、適当な弾性・しなやかさが必要である。高融点樹脂の適当な弾性によって薄膜の絵柄トナー層は高融点樹脂に保持される。この目的のために適当な可塑剤の添加も必要である。この意味での可塑剤の使用は第1発明の転写材（A）の親水性高分子についても同様である。転写材（B）の転写層に用いられる樹脂は種類によっては樹脂自身導電性に乏しく、静電気を蓄積する場合がある。この時には、練り込み型導電剤をあらかじめ樹脂に配合してから紙に塗工するか、あるいは導電剤を水か溶剤に溶解してスプレイ式に塗布すれば良い。

【0021】本発明においては、（1）有機溶剤、低級アルコール溶液、（2）少なくとも3%の高沸点溶剤（ベンジルアルコールまたは非プロトン系溶剤）あるいは芳香族溶剤含有低級アルコール溶液の2種類の溶剤溶液を使い分けているが、1番目に（1）は転写する前の転写対象面を濡らすのに使用される。ほとんどすべての有機溶剤と下記低級アルコール類が使用可能である。比較的沸点の低いメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、トルエン、キシレンなどの



芳香族溶剤も使用できる。転写材（AやB）上の絵柄を転写する転写対象面を濡らすのに使用する低級アルコール類はメタノール、エタノール、*n*-またはイソプロパノール、*n*-ブタノール、ターシャリブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、オクタノールあるいはこれらの混合物でも良い。2番目に、絵柄トナー層を転写対象面に転写し、転写樹脂層を剥離した後、絵柄トナー層を膨潤させるために（2）の少なくとも3重量%の沸点150℃以上の高沸点溶剤あるいは芳香族溶剤含有低級アルコール溶液を使用する。3番目に、転写材（C）の離型紙を剥離し、その下層のアクリル樹脂層で膨潤した絵柄トナー層を被覆した後、（2）の高沸点溶剤あるいは芳香族溶剤含有低級アルコール溶液を使用する。高沸点溶剤の詳細については追って述べる。これらは絵柄トナー層の転写対象面への物理的な密着性を向上させる。

【0022】転写対象面が架橋塗装面であることに限定している理由は、本発明の第1発明では転写材（A）の転写層に親水性高分子樹脂を使用し、第2発明では転写材（B）の転写層に軟化点70℃以上の高分子樹脂を使用し、いずれの高分子樹脂もトナーバインダーのビスAエステルとの親和性が乏しくなっている。すなわち第1発明では親水性において、第2発明では軟化点の差および官能基の差異において、転写層樹脂とトナー樹脂間には落差がある。この落差によって、電子複写装置内で一旦転写層樹脂の上に乗ったトナー樹脂が転写対象面の塗装樹脂との新たな親和性によって架橋塗装面に移行できる。したがって、架橋塗装面の塗装樹脂は種類を問わない、極端に言えば、有機塗装樹脂であれば良い。実際に実験を繰り返した結果ではアクリル、ウレタン、アクリルウレタン塗装などの自動車の塗装面ではいずれも良好な結果が得られた。更に、ガラス繊維強化プラスチック（FRP）、アクリル樹脂、ポリカーボネートなどの合成樹脂でも良好な結果が得られた。

【0023】転写材（A）の樹脂層と絵柄トナー層を塗装面に密着させ、へらやスキージなどで塗装面と転写紙の間の過剰の低級アルコールと気泡を系外に除去し、100℃以下で5分以内加温し、室温に放冷し、塗装樹脂と絵柄トナーのビスAエステルとの相溶性の向上を図り、転写材（A）の樹脂層を剥離する。少なくとも3重量%の沸点150℃以上の高沸点溶剤、あるいは芳香族溶剤を含有する低級アルコール溶液を上記転写した絵柄トナー層にスプレイ、塗布して絵柄トナー層を膨潤させ、表面が粘着性を帯びるように、熱風、遠赤外線などの加温装置で加熱する。残存する沸点150℃以上の有機溶剤、あるいは芳香族溶剤で絵柄トナー層の表面はやや粘着性を帯びようになり、膨潤する。ここで使用する高沸点溶剤とは沸点150℃以上の有機溶剤で、ベンジアルアルコールあるいは、シクロヘキサノン、イソホロン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ベ

ンゾニトリルなどの非プロトン系溶剤から選ばれた少なくとも1種を指す。もちろん混合して使用してもよい。

【0024】上記の絵柄トナー層のバインダーとしてはビスAエステル以外にはスチレン/アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂が利用されている。特に、カラートナー用バインダーにはビスAエステルが主体であり、このテレフタル酸の一部をトリメリット酸に代えて架橋構造にしたポリエステル樹脂が使用されている。シャープな溶融特性を有し、軟化点は60～120℃が好ましい。いずれもカラートナー用バインダーは分子量（重量平均）約2万程度の溶融粘度の低い（黒色トナーに比して）ポリエステル樹脂である。色素成分は顔料が主体であるが、染料も併用されている。

【0025】別に用意した本発明の転写材（C）の転写層は二層よりなり、上層にカルボキシル基含有ウレタン樹脂あるいは上記の親水性高分子、下層にアクリル樹脂層からなる。好ましくは上層のウレタン樹脂あるいは上記の親水性高分子は水系のウレタンまたは高分子エマルジョンあるいは水溶液で、下層のアクリル樹脂は有機溶剤溶液タイプが好ましい。これは第1転写紙より転写した絵柄トナー層を被覆するのは下層のアクリル樹脂層であり、上層のウレタン樹脂層あるいは親水性高分子層は下層のアクリル樹脂の運び屋（キャリアー）としての役目を有する。上層と下層の両樹脂はそれぞれ目的も異なるので、この2層は確然とした分かれた二つの層であることが好ましく、この点からも、下層は有機溶剤溶液から、上層は水系のエマルジョンあるいは水溶液から形成される。

【0026】第2転写紙の上層のカルボキシル基を有するウレタン樹脂エマルジョンとしては（1）脂肪族、脂環式および/または芳香族ポリイソシアネート、（2）ジメチロールアルカン酸、（3）活性水素化合物の反応物からなり、かつNCO/活性水素当量比が1.1～1.9であるウレタンプレポリマーを、第3級アミン類で中和後、または中和しながら、水伸長、乳化して得られる自己乳化型ウレタンエマルジョンである。

【0027】（1）脂肪族、脂環式および芳香族ポリイソシアネート：

脂肪族、脂環式ポリイソシアネート：ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート、これらポリイソシアネート変性物（カルボジイミド、ウレトジオン、ウレトイミン含有変性物）など

芳香族ポリイソシアネート：2,4-および2,6-トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニールメタ



ン-4, 4'-ジイソシアネート (MDI)、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、

1, 5-ナフチレンジイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネート変性物 (カルボジイミド、ウレトジオン、ウレトイミン含有変性物) など。

上記の脂肪族、脂環式および芳香族ポリイソシアネートの二量体・三量体の重合物。上記の脂肪族、脂環式および芳香族ポリイソシアネートと下記の (3) 活性水素化合物のポリイソシアネート過剰反応物。

【0028】(2) ジメチロールアルカン酸：ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸など

(3) 活性水素化合物：ポリアルコール類 [エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサジオール、2-エチルヘキサジオール-1, 3, グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、2, 4, 6-トリス (ヒドロキシメチル) アリロキシベンゼン、ペンタエリスリット、ソルビット、蔗糖、水素化ヒマシ油など]、分子量 5000 以下のポリエーテルポリオール類 (上記ポリアルコール類のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類の開環付加物)、ポリエステルポリオール類 (上記ポリアルコール類としゅう酸、こはく酸、マレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸、リシノール酸、ダイマー酸等との反応生成物、ポリラクトンジオール重合物)、アミノポリオール類 (例えば、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミンのアルキレンオキシド付加物)。第2転写紙の上層のウレタン樹脂エマルジョンと同様に使用される親水性高分子は転写材 (A) の転写層として使用される親水性高分子と同じものが含まれ、例えば、代表的なものはポリビニールアルコール類、澱粉、デキストリンなどである。

【0029】第2転写紙の下層のアクリル樹脂としては、遊離のカルボキシル基を含有しないアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの有機溶剤中での重合物が好ましい。酸価としては15以下、もしくは10以下である。アクリル系単量体としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレートなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸と炭素数1~20の1価アルコールとのエステル化物；エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジまたはト

リ (メタ) アクリレート、アリル (メタ) アクリレート、トリ (メタ) アクリル酸トリメチロールプロパンなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸と炭素数2~16の2価以上のアルコールとを反応してなる1分子中に2個以上の重合性二重結合を有する化合物；ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートなどのヒドロキシ基含有 (メタ) アクリル酸アルキル (C<sub>2</sub>~C<sub>16</sub>) などから選ばれた1種または2種以上のアクリル系単量体；他の共重合性単量体としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸またはこれらの半エステル化物などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸；N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、グリシジル (メタ) アクリレート、スチレン、酢酸ビニルなど。上記のアクリル系単量体および他の共重合性単量体の重合物が挙げられる。

【0030】本発明の第2転写紙の下層のアクリル樹脂層には紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤 (HALS)、酸化防止剤の3者、または前2者を含有している。この3者 (または2者) の組み合わせ使用は絵柄トナー層の耐光性を著しく向上させる。主要な紫外線吸収剤はフェニールサリシレートなどのサリチル酸系紫外線吸収剤、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-ジメトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニールアクリレートなどのシアノアクリレート系紫外線吸収剤などが挙げられる。ヒンダードアミン系光安定剤 (HALS) としてはアデカスタブ LA-77 や Tinuvin 144 などが挙げられ、紫外線吸収剤との組み合わせで使用される。酸化防止剤はBHT、BHA (ブチル化ヒドロキシアニソール) などのフェノール系酸化防止剤が用いられる。その他、ビスフェノール系、高分子型フェノール系のタイプの酸化防止剤、硫黄・リン系酸化防止剤でも使用できる。

【0031】本発明の転写工程で使用する加熱機器は各種の加熱器・加温・乾燥装置が使用できる。温風ヘヤードライヤー、赤外・遠赤外加熱装置、循環乾燥機、電子レンジのいずれでも使用できる。加熱範囲が比較的小さい場合には温風ドライヤーでも十分であるが、転写対象面が大きくなると遠赤外加熱装置が適している。

【0032】本発明を要約するとポリビニールアルコール類を主体とする親水性高分子を転写層とする第1転写紙に電子複写手段を含む画像形成装置により絵柄を形成し、塗装面を含む転写対象面に転写し、高沸点溶剤を含有する低級アルコール溶液と接触させ、加熱して、膨潤した絵柄トナー層とする。下層に紫外線吸収剤およびHALS・酸化防止剤含有アクリル、上層にウレタン層の

第2転写紙を剥離し、剥離面を膨潤した絵柄トナー層に密着させ、絵柄トナー層を紫外線吸収剤、HALSおよび酸化防止剤含有アクリル樹脂で被覆する。以下実施例

を挙げて本発明を説明するが、本発明を限定するものではない。部は重量部を、%は重量%を表す。

## 【0033】

本発明の第1発明

実施例1-1（塗工液の作成）（第1転写紙の塗工液の配合処方）（1-1）  
（澱粉入り）

ポリビニールアルコール（ケン化度88%、固形分50%）*1	200部
ポリビニールアルコール（ケン化度95%、固形分20%）*2	200部
エマルジョン型シリコン消泡剤（有効成分19%）	40部
水溶性アクリル（有効成分27%）	4部
コーンスターチ（乾物）*3	4部
水	40部
分散剤（ポリカルボン酸ナトリウム塩、有効成分40%）	0.2部
微粉末シリカ	4部
レベリング剤（水系界面張力調整剤）*4	4部
カチオン系耐電防止剤*5	6部

注\*1：カセゾール05、日華化学製

注\*2：クラレポバールPVA110、クラレ製

注\*3：この澱粉を次の水と加温して $\alpha$ 化して使用した。

注\*4：ダニエル社のダプロ77

注\*5：オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、有効成分23%

## 【0034】

実施例1-2（塗工液の作成）（第1転写紙の塗工液の配合処方）（1-2）  
（デキストリン入り）

ポリビニールアルコール（ケン化度88%、固形分50%）*1	180部
ポリビニールアルコール（ケン化度95%、固形分20%）*2	180部
エマルジョン型シリコン消泡剤（有効成分19%）	40部
水溶性アクリル（有効成分27%）	4部
黄色デキストリン（30%水溶液）*6	50部
分散剤（ポリカルボン酸ナトリウム塩、有効成分40%）	0.2部
微粉末シリカ	4部
レベリング剤（水系界面張力調整剤）*4	4部
カチオン系帯電防止剤*5	6部

注\*1、2と4、5は上記と同じ

注\*6：澱粉を鉍酸の存在下に加熱による乾式ばい焼して得たデキストリン、  
日澱化学株式会社製

## 【0035】

実施例1-3（塗工液作成）（第2転写紙の下層の塗工液の処方）（2-下）

アクリル樹脂溶液（Tg57℃、樹脂分40%、酸価5）	1,000部
ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤*7	3部
ヒンダードアミン系光安定剤*8	2部
BHT*9	1部
シリコン消泡剤（有効成分19%）	20部
微粉末シリカ	10部
トルエン	300部

注\*7：2,2-メチレンビス〔4-（1,1,3,3-テトラメチルブチル）  
-6-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）フェノール〕

注\*8：1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリチノールとトリデカノールの1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸エステル

注\*9：2,6-ジターシャリブチル-p-クレゾール

## 【0036】

## 実施例 1-4 (塗工液作成) (第 2 転写紙の上層の塗工液の処方) (2-上)

カルボキシル基含有ウレタンエマルジョン (35%) *10	1, 600 部
微粉末シリカ	48 部
エマルジョン型シリコン消泡剤 (有効成分 50~60%)	24 部
水	40 部
増粘剤 (ポリウレタン変性ポリオール、有効成分 40%)	24 部
増粘剤 (アクリルエマルジョン、有効成分 29%)	8 部
アンモニア (25%)	16 部
レベリング剤 (水系界面張力調整剤) *4	8 部
架橋剤 (ソルビトールテトラグリシジルエーテル)	24 部
2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール	1, 6 部

注 \* 4 : ダニエル社のダプロ 77

注 \* 10 : 2, 0%カルボキシル基含有、ポリエステル無黄変タイプ、アンモニウム塩

上記の配合処方にに基づき、各成分を採取し、均一になるまで攪拌し混合して塗工液を作製した。

## 【0037】実施例 2 (転写紙の作成)

上記のそれぞれの塗工液を坪料 81g の市販のシリコン離型紙上にシルクスクリーン印刷により塗工し、シルクスクリーン印刷用乾燥機を使用し、 $100 \pm 10^\circ\text{C}$  で 10 分間乾燥を行った。上層と下層の 2 層塗りは、まず下層を塗工、乾燥し、次いで上層を塗工、乾燥して 2 層塗りとした。かくして、第 1 転写紙と第 2 転写紙が製造できた。第 1 転写紙の比較例-1 として特開平 4-361086 記載のカセゾール O5 にシリコン消泡剤 10% を配合したものをアクリル樹脂を塗布したシリコン離型紙に塗工・乾燥したものを比較例-1 (第 1 転写紙) とした。比較例-2 として特開平 8-305064 実施例 1 の転写層の処方 [カセゾール O5 (50 部)、クラレポバール PVA110 (50 部)、水 (5 部)、注 \* 5 の耐電防止剤 (2, 5 部) の混合物を塗工・乾燥したものを比較例-2 (第 1 転写紙) とした。

## 【0038】実施例 3-1 (絵柄トナー層の転写)

上記 [塗工液は実施例 1-1 の (1-1) 澱粉入り] の第 1 転写紙 [ (1-1) の第 1 転写紙とする。] 上に電子複写手段などの画像形成装置により絵柄トナー層を形成させる。転写対象面 (アクリルウレタン塗装面) に低級アルコールを吹きつけて、濡らしておく。第 1 転写紙を剥離し、樹脂層と絵柄トナー層を注意深く対象面に貼りつける。[この時の第 1 転写紙より転写層と絵柄トナー層を合わせて剥離する時の接着力は  $2.2 \text{ g/cm}$  であった。この時、絵柄トナー層が皺が入ったり、破損しないよう十分気をつける。] 合紙を当て、過剰の低級アルコールおよび気泡を排出する。絵柄トナー層が折れたり、亀裂が入らないよう気をつける。ドライヤーで、 $35 \sim 40^\circ\text{C}$  で転写した面積の大きさにもよるが、1~3 分間熱処理し、絵柄トナー層の転写対象塗装面への融着を促進する。この澱粉入りの塗工液の第 1 転写紙より剥離した樹脂層と絵柄トナー層の場合にはドライヤー加

熱で順調に進行した。このドライヤーによる加熱に代わって、遠赤外線照射での加熱を試みたが、急激な温度上昇のためか、樹脂層が気泡として膨れ上がり、それにつれて絵柄トナー層が崩れた。これは酸化した低級アルコールが樹脂膜を容易に貫通せず、樹脂膜を内側から押し上げ、樹脂膜の気泡化が起こるものと考えられる。絵柄トナー層のみを対象面に残し、第 1 転写紙の樹脂層を剥離するべく、絵柄トナー層と第 1 転写紙の樹脂層の解離促進のため 25% 含水低級アルコール液 (剥離液) をスプレーする。この剥離液で転写紙の樹脂層はやや膨潤した状態となり、この樹脂層のみが剥離しやすくなる。

## 【0039】実施例 3-2 (絵柄トナー層の転写)

上記 [塗工液は実施例 1-2 の (1-2) デキストリン入り] の第 1 転写紙 [ (1-2) の第 1 転写紙とする。] 上に電子複写手段などの画像形成装置により絵柄トナー層を形成させる。転写対象面 (アクリルウレタン塗装面) に低級アルコールを吹きつけて、濡らしておく。第 1 転写紙を剥離し、樹脂層と絵柄トナー層を注意深く対象面に貼りつける。[この時の第 1 転写紙より転写層と絵柄トナー層を合わせて剥離する時の接着力は  $2.0 \text{ g/cm}$  であった。この時、絵柄トナー層に皺が入ったり、破損しないよう十分気をつける。] 合紙を当て、過剰の低級アルコールおよび気泡を排出する。絵柄トナー層が折れたり、亀裂が入らないよう気をつける。

遠赤外線照射で  $40 \sim 120^\circ\text{C}$  で転写した面積の大きさにもよるが、1~3 分間熱処理し、絵柄トナー層の転写対象塗装面への融着を促進する。この遠赤外線照射による加熱はこのデキストリン入りの第 1 転写紙より剥離した樹脂層と絵柄トナー層の場合はこの樹脂層を低級アルコールの気化蒸気がスムーズに通過・貫通するので、樹脂膜は部分的に気泡状に膨れず、そのために、絵柄トナー層が気泡の歪みを受けて画像が崩れることがなかった。絵柄トナー層のみを対象面に残し、第 1 転写紙の樹脂層を剥離するべく、絵柄トナー層と第 1 転写紙の樹脂層の解離促進のため 25% 含水低級アルコール液 (剥離

液)をスプレーする。この剥離液で転写紙の樹脂層はやや膨潤した状態となり、この樹脂層のみが剥離しやすくなる。

#### 実施例 2 (転写紙の作成) の比較例 - 1 と比較例 - 2

(第 1 転写紙)に絵柄トナー層を形成させる。転写対象面に低級アルコールを吹きつけて、濡らしておく、第 1 転写紙の離型紙を剥離し、樹脂層と絵柄トナー層を注意深く対象面に貼りつける。低級アルコールおよび気泡を排出した後、遠赤外線装置で加温したが、樹脂層が気泡として膨れ上がり、画像が崩れて満足な転写はできなかった。

#### 【0040】実施例 4 (絵柄トナー層の膨潤と粘着化)

##### 4-1. ベンジルアルコール

5%ベンジルアルコール含有イソプロパノール溶液(以下、粘着剤と呼ぶ)を実施例 3-1 および 3-2 で得た絵柄トナー層の面にスプレーし、約 1 分間放置した後、絵柄トナー層の表面温度が 40~120℃になるよう遠赤外線加熱装置で加熱し、イソプロパノールを揮散させる。絵柄トナー層は残存するベンジルアルコールを吸収し、膨潤し、表面は粘着性を有する皮膜に変わる。

##### 4-2. 非プロトン系溶剤

上記のベンジルアルコールに代わって、ジメチルホルムアミド 5%含有イソプロパノール溶液をスプレーし、1 分放置後、40~120℃になるよう遠赤外線加熱装置で加熱し、イソプロパノールを追う。絵柄トナー層は粘着性を帯び、次の第 2 転写紙のアクリル樹脂層での被覆も問題なく行えた。他のシクロヘキサノン、イソホロン、DMSO、ベンゾニトリル含有イソプロパノール溶液でもほぼ同様な結果が得られた。

##### 4-3. 芳香族溶剤

上記のベンジルアルコール、非プロトン系溶剤に代わって、キシレンあるいはトルエンが用いられ、ほぼ同様な結果が得られた。

#### 【0041】実施例 5 (絵柄トナー層の第 2 転写紙のアクリル層での被覆)

実施例 1 と 2 で詳述した【塗工液は実施例 1 の(2-上)と(2-下)】第 2 転写紙を剥離して、アクリル層とウレタン層の 2 層をとり、実施例 4-1 および 4-2 で得た粘着性を有する絵柄トナー層に 0.5%の台所用洗剤水溶液をスプレーし、第 2 転写紙のアクリル層を圧着させる。絵柄トナー層は紫外線吸収剤、HALS と BHT を含有する透明なアクリル樹脂層に被覆された。上記の台所用洗剤の代わりに非イオン系表面張力低下剤【デシルアルコールのエチレンオキシド(EO) 6 モル付加物、ノニルフェノール(EO) 9.5 モル付加物】の 0.2%水溶液も使用でき、アクリル層の密着性を向上する。その後、実施例 4-1 の粘着剤をスプレーし、80~120℃で 1~10 分間加温してアクリル樹脂層の被覆を強固なものとする。このアクリルウレタン塗装面上のアクリル樹脂で被覆された絵柄トナー層の塗膜と

の密着性を基盤目テープ法(JIS K5400)で調べた。100/100で全く剥離は見られなかった。爪でこの皮膜の接着性を調べたが、皮膜は爪ではがすことはできなかった。更に台所用洗剤をタワシに付けて擦っても剥離することはできなかった。

#### 親水性高分子層/アクリル層の第 2 転写紙の例

上層に実施例 1-1 の(1-1)(澱粉入り)、実施例 1-2 の(1-2)(デキストリン入り)のそれぞれを使用し、下層は実施例 1-3 のアクリル層の第 2 転写紙[(2-1)と(2-2)の第 2 転写紙とする。]2 種類を作成した。(1-1)および(1-2)の第 1 転写紙との 4 通りの組み合わせで転写・被覆を試みたが、いずれも満足すべき結果であった。上記の粘着剤のベンジルアルコールの代わりに非プロトン系溶剤のベンゾニトリルを使用し、以下の操作は同じように行った。いずれの場合も絵柄トナー層は透明アクリル樹脂層にきれいに被覆された。塗装面に対する密着性は上記同様に優れていた。

#### 【0042】実施例 6 (第 1 転写紙の塗工液の修飾)

実施例 1 の第 1 転写紙の塗工液のポリビニールアルコール(ケン化度 95%、固形分 20%、以下 PVA と略記)の 200 部を 100 部に減量し、ポリビニールブチラール(ブチラール 8%、固形分 20%)100 部を加え、ほかの配合成分は実施例 1 と同じにした塗工液を作成した。同様にして第 1 転写紙を作成した。第 1 転写紙-2 とする。PVA(100g)にマロン酸(0.24g)を加え、反応した部分エステル化物を PVA の 100 部の代わりに加え、ほかの成分は実施例 1 と同じにした塗工液を作成した。同様にして第 1 転写紙を作成した。第 1 転写紙-3 とする。実施例 1 の第 1 転写紙の塗工液のポリビニールアルコール(ケン化度 95%と 88%)をそれぞれ 100g ずつと、ステレンと無水マレイン酸共重合物の加水開環物(70g)に水 130g を加え、ほかの成分は実施例 1 と同じにした塗工液を作成した。同様にして第 1 転写紙を作成した。第 1 転写紙-4 とする。第 1 転写紙-2~4 のそれぞれを使用し、実施例 3~5 に準じて行い、絵柄トナー層は紫外線吸収剤、HALS 及び酸化防止剤を含有する透明なアクリル樹脂層で被覆された。転写対象面はアクリルウレタン塗装面であった。第 1 転写紙-2~4 のそれぞれについて、転写対象面に当てるため、第 1 転写紙の離型性シートより転写層と絵柄トナー層を合わせて剥離する時の接着力は 2.3、2.4、2.6g/cm であった。アクリルウレタン塗装面に対する密着性は基盤目テープ法で 100/100 でいずれも優れていた。

#### 【0043】実施例 7 (第 2 転写紙の塗工液(下層)の修飾)

実施例 1 の第 2 転写紙の塗工液(下層)のアクリル樹脂溶液(Tg 57℃、樹脂分 40%、酸価 5)に代えて、Tg 65℃、樹脂分 45%、酸価 4 のアクリル樹脂溶液

を使用し、下層の他の塗工液の配合成分はそのままにし、上層の塗工液成分はそのまま第2転写紙を作成した。実施例1～5に準じて絵柄トナー層を撮り、アクリル塗装面に転写して、絵柄トナー部分のみが、透明なアクリル樹脂層で被覆された満足すべき結果を得た。アクリル塗装面に対する密着性は基盤目テープ法で100/100であった。爪でこの皮膜の接着性を調べたが、皮膜は爪ではがすことはできなかった。

【0044】実施例8（第1発明の転写・被覆対象をプラスチックに）

実施例2で得られた第1転写紙と第2転写紙を用いて、実施例3に準じて操作して、転写対象面：FRP（ガラス繊維強化不飽和ポリエステル）、ポリカーボネート、ポリ（メタクリル酸メチル）、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルのプラスチック5種類の面に転写・被覆を試み、いずれも満足すべき結果が得られた。ポリ塩化ビニルに対する密着性は基盤目テープ法で100/100であった。

【0045】本発明の第2発明

実施例9（第2発明の第1転写紙の作成と転写・被覆）  
エチレン酢ビコポリマー（EVA、酢ビ：10%、軟化点 75℃）をシリコン離型紙に0.2mmの厚みにTダイコーターでコーティングした。表面にラウリルジエタノールアミド（1：2型）の0.1%水溶液をスプレーし、静電性を調節して（表面固有抵抗値を下げ）第1転写紙-5とした。第2転写紙は実施例2で得た第2転写紙をそのまま使用した。実施例3に準じて、電子複写手段などの画像形成装置により絵柄トナー層を形成させ、実施例4および5に準じて、アクリルウレタン塗装面に転写・被覆を行い。満足すべき結果が得られた。第1転写紙-5について、転写対象面に当てるため、第1転写紙の離型性シートより転写層と絵柄トナー層を合わせて剥離する時の接着力を測定した。3.6g/cmであった。アクリルウレタン塗装面に対する密着性は基盤目テープ法で100/100であった。第1転写紙の転写層として各グレードのEVAを検討して、EVAの酢ビ含有量が増加するにつれて、上記の剥離する時の接着力が增大することが分かった。

【0046】実施例10（第2発明の転写・被覆対象をプラスチックに）

実施例9で得られた第1転写紙を用いて、カラーコピー

を撮り、実施例2で得られた第2転写紙より剥離した樹脂2層のアクリル層で被覆した。下記の転写対象面に転写し、透明アクリル樹脂（紫外線吸収剤、HALS及び参加防止剤を含有）で被覆した。

転写対象面に：FRP、ポリカーボネート、ポリ（メタクリル酸メチル）、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル  
結果：ポリスチレンを除いて、他の4種類のプラスチックについてはほぼ満足すべき、転写・被覆ができ、樹脂面に対する接着性も良好であった。

【0047】

【図面の簡単な説明】

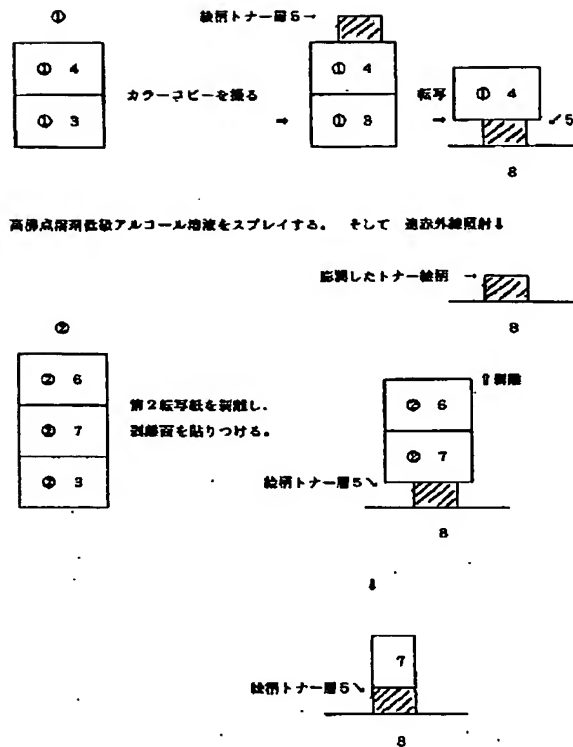
【図1】転写層として親水性高分子含有ポリビニールアルコール層4を離型紙3上に有する第1転写紙①にカラーコピーを撮る。絵柄トナー層5を転写層4と共にシリコン離型紙3より剥離し、これをIPAなどの低級アルコールで濡らした基材表面8に貼り付け、間隙に含まれる気泡をへら、スキージなどで除き、遠赤外線加熱する。絵柄トナー層5を熔融させて基材表面8に融着させ、冷却後ポリビニールアルコール層4を剥離する。高沸点溶剤を含有する低級アルコール溶液をスプレーし、遠赤外線加熱する。転写対象基材表面8には絵柄トナー層5のみが残るが、含有されている高沸点溶剤によって膨潤し、粘着性を有する膜面となる。一方、第2転写紙②の離型紙3を剥離し、下層のアクリル樹脂層7（下層）の剥離面を膨潤した絵柄トナー層5に圧着し、アクリル樹脂層7を残してカルボキシル基含有ウレタン樹脂層6を剥離して除去する。アクリル樹脂層7は膨潤した粘着性を有する絵柄トナー層5のみを被覆・接着して、露出した基材表面8のみの部分にはそのまま、被覆・接着しない。

【0048】

【符号の説明】

- ① 第1転写紙
- ② 第2転写紙
- 3 離型紙
- 4 親水性高分子含有ポリビニールアルコール層
- 5 絵柄トナー層
- 6 カルボキシル基含有ウレタン樹脂層
- 7 アクリル樹脂層（紫外線吸収剤・HALS含有）
- 8 基材（表面）

【図 1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 10 年 11 月 6 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 1】 電子複写手段を含む画像形成装置により形成される絵柄を転写対象面に転写する方法において、離型性を有するシート上に転写層として、親水性高分子層を有する転写材 (A) に絵柄トナー層を形成し、離型性シートより転写層と絵柄トナー層を合わせて剥離し、転写対象面に転写し、転写層を剥離し、転写した絵柄トナー層に、少なくとも 5 重量%の沸点 150℃以上の高沸点溶剤、あるいは芳香族溶剤を含有する低級アルコール溶液を上記転写した絵柄トナー層に接触させて、加温し、絵柄トナー層を膨潤させ、低級アルコールを 120℃以下の加熱で除去した後、別に下層としてアクリル樹脂層を、上層としてカルボキシル基含有ウレタン樹脂層あるいは上記の親水性高分子層を有する転写材 (C) を用意し、転写材 (C) の離型紙を剥離し、その剥離面を膨潤した絵柄トナー層に圧着させ、該上層樹脂層を剥離し、絵柄トナー層を該アクリル樹脂層で被覆することを

特徴とする転写方法。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 2】 電子複写手段を含む画像形成装置により形成される絵柄を転写対象面に転写する方法において、離型性を有するシート上に転写層として、軟化点 70℃以上の遊離の官能基を有しない、かつ低級アルコール類で軟化・溶解しない高分子を含有する転写材 (B) に絵柄トナー層を形成し、離型性シートより転写層と絵柄トナー層を合わせて剥離し、転写対象面に転写し、転写層を剥離し、転写した絵柄トナー層に、少なくとも 3 重量%の沸点 150℃以上の高沸点溶剤、あるいは芳香族溶剤を含有する低級アルコール溶液を上記転写した絵柄トナー層に接触させて、加温し、絵柄トナー層を膨潤させ、低級アルコールを 120℃以下の加熱で除去した後、別に下層としてアクリル樹脂層を、上層としてカルボキシル基含有ウレタン樹脂層あるいは上記の親水性高分子層を有する転写材 (C) を用意し、転写材 (C) の離型紙を剥離し、その剥離面を膨潤した絵柄トナー層に

圧着させ、該上層樹脂層を剥離し、絵柄トナー層を該アクリル樹脂層で被覆することを特徴とする転写方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子複写手段などの画像形成装置により形成された絵柄トナー層などを転写対象基材表面に転写し、転写面の全面ではなくて、絵柄トナー層の表面部分のみを紫外線吸収剤、HALSおよび酸化防止剤含有耐光性樹脂で被覆することを特徴とする転写方法に関する。更に、詳しくは、第1発明として、転写層に主として親水性高分子を含有する転写材(A)に絵柄トナー層を形成し、転写対象面、特に塗装面を低級アルコール類で濡らした後、そこへ絵柄トナー層を貼りつけて押え、転写対象面と絵柄トナー層の間の過剰の低級アルコールや空気(気泡)を系外に排除する。加熱装置を用いて加温する。必要あれば、20~30%含水低級アルコール液(以下、剥離液と呼ぶ)をスプレーする。これにより転写紙の樹脂層は剥離しやすくなる。絵柄トナー層を残して転写材(A)の樹脂層を剥離する。転写された絵柄トナー層に少なくとも5%の高沸点溶剤、あるいは芳香族溶剤を含有する低級アルコール溶液をスプレーして、必要なら加熱し、絵柄トナー層を膨潤させ、低級アルコールを除去する。別途準備した下層にアクリル樹脂層、上層にウレタン樹脂層あるいは上記の親水性高分子層を有する転写材(C)の離型紙を剥離し、その剥離面を膨潤した絵柄トナー層に圧着させ、該ウレタン樹脂層・該親水性高分子層を剥離・除去し、絵柄トナー層部分のみをアクリル樹脂で被覆することを特徴とする転写方法である。第2発明としては、第1発明の転写層として用いた親水性高分子の代わりに軟化点70℃以上の遊離の官能基を有しない、かつ低級アルコールで軟化・溶解しない高分子を転写層として有する転写材(B)を用い、以下の工程は第1発明に準ずる方法である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、第1発明として、転写層に親水性樹脂を含有する転写材(A)に絵柄トナー層を形成し、あらかじめ低級アルコール類で濡らした転写面に、転写材(A)から合わせて剥離した親水性樹脂層と絵柄トナー層を圧着し、親水性樹脂層を剥離し、表面

温度を約40~120℃に加温する。塗装面に転写された絵柄トナー層に、少なくとも3%の高沸点溶剤、あるいは芳香族溶剤を含有する低級アルコール溶液をスプレーし、加熱して絵柄トナー層を膨潤・軟化させると共に、低級アルコール溶液を除去した後、別途準備した下層にアクリル樹脂層、上層にウレタン樹脂層あるいは上記の親水性高分子層を有する転写材(C)の離型紙を剥離し、その剥離面を膨潤・軟化した絵柄トナー層に圧着させ、上層の該ウレタン樹脂層・親水性高分子層を剥離し、絵柄トナー層を下層のアクリル樹脂で被覆することを特徴とする転写方法である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】実施例2(転写紙の作成)

上記のそれぞれの塗工駅を坪料81gの市販のシリコン離型紙上にシルクスクリーン印刷により塗工し、シルクスクリーン印刷用乾燥機を使用し、100±10℃で10分間乾燥を行った。上層と下層の2層塗りは、まず下層を塗工、乾燥し、次いで上層を塗工、乾燥して2層塗りとした。かくして、第1転写紙と第2転写紙が製造できた。第1転写紙の比較例-1として特開平4-361086記載のカセゾール05にシリコン消泡剤10%を配合したものをアクリル樹脂を塗布したシリコン離型紙に塗工・乾燥したものを比較例-1(第1転写紙)とした。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】実施例3-2(絵柄トナー層の転写)

上記【塗工液は実施例1-2の(1-2)デキストリン入り】の第1転写紙[(1-2)の第1転写紙とする。]上に電子複写手段などの画像形成装置により絵柄トナー層を形成させる。転写対象面(アクリルウレタン塗装面)に低級アルコールを吹きつけて、濡らしておく。第1転写紙を剥離し、樹脂層と絵柄トナー層を注意深く対象面に貼りつける。【この時の第1転写紙より転写層と絵柄トナー層を合わせて剥離する時の接着力は2.0g/cmであった。この時、絵柄トナー層に皺が入ったり、破損しないよう十分気をつける。】合紙を当て、過剰の低級アルコールおよび気泡を排出する。絵柄トナー層が折れたり、亀裂が入らないよう気をつける。

遠赤外線照射で40~120℃で転写した面積の大きさにもよるが、1~3分間熱処理し、絵柄トナー層の転写対象塗装面への融着を促進する。この遠赤外線照射による加熱はこのデキストリン入りの第1転写紙より剥離



した樹脂層と絵柄トナー層の場合はこの樹脂層を低級アルコールの気化蒸気がスムーズに通過・貫通するので、樹脂膜は部分的に気泡状に膨れず、そのために、絵柄トナー層が気泡の歪みを受けて画像が崩れることがなかった。絵柄トナー層のみを対象面に残し、第 1 転写紙の樹脂層を剥離するべく、絵柄トナー層と第 1 転写紙の樹脂層の解離促進のため 2 5 % 含水低級アルコール液（剥離液）をスプレーする。この剥離液で転写紙の樹脂層はやや膨潤した状態となり、この樹脂層のみが剥離しやすく

なる。

実施例 2（転写紙の作成）の比較例 1（第 1 転写紙）に絵柄トナー層を形成させる。転写対象面に低級アルコールを吹きつけて、濡らしておく、第 1 転写紙の離型紙を剥離し、樹脂層と絵柄トナー層を注意深く対象面に貼りつける。低級アルコールおよび気泡を排出した後、遠赤外線装置で加温したが、樹脂層が気泡として膨れ上がり、画像が崩れて満足な転写はできなかった。

---

フロントページの続き

(72) 発明者 中谷 啓一  
京都市中京区壬生松原町 1 - 26 株式会社  
新禪内

(72) 発明者 井口 新次郎  
京都市中京区壬生松原町 1 - 26 株式会社  
新禪内